

## 明 細 書

## 活性炭シート成型体及び燃料蒸気の蒸散防止装置用エレメント

## 技術分野

- [0001] 本発明は活性炭シート成型体及び燃料蒸気の蒸散防止装置用エレメントに関する。さらに詳しくは、吸脱着に優れ、有機溶剤、とくにガソリンなどの液体燃料の蒸散防止に好適な活性炭シート成型体及び該活性炭シート成型体を用いた自動車などの燃料タンク系、吸気系からの燃料蒸気の蒸散防止装置用エレメントに関する。

## 背景技術

- [0002] 近年、環境への関心が高まっており、有機溶剤、ガソリンなどの液体燃料蒸気の蒸散防止にも注意が払われている。停車中の自動車からの燃料蒸散は、発生源によって燃料タンク系からの蒸散と吸気系からの蒸散とに大別される。以下、燃料タンク系から蒸散する燃料蒸気の蒸散防止装置をキャニスタ、吸気系から蒸散する燃料蒸気の蒸散防止装置に用いられるエレメントをエンジンエアーインテークエレメントという。
- [0003] 通常、燃料タンク系から蒸散する燃料蒸気はキャニスタに収容された吸着材により吸着回収される。キャニスタは、燃料タンク系から発生するガソリンに代表される液体燃料蒸気の蒸散防止装置として開発されたものであり、これまで多くのキャニスタが開発され、自動車に搭載されて使用されている。キャニスタに使用される燃料蒸散防止材としては活性炭が多く用いられており、キャニスタにおいて、燃料タンクから発生するガソリンなどの液体燃料から蒸散する蒸気を活性炭に吸着させ、吸着されたガソリン蒸気は、エンジンの作動時に吸入される外気によって脱着され、脱着されたガソリンは吸気管であるエンジンインテークマニホールド(以下、インテークマニホールドと略記する)に導入されてエンジンで燃焼される。
- [0004] 従来、キャニスタとしての性能を上げるために、液体燃料蒸気の吸脱着に優れる吸着材の面からの開発と、装置自体の面からの開発が行われて来た。吸着材としては、ヤシ殻炭、木質炭、石炭などの活性炭や、活性炭を成型した成型炭を使用するのが一般的であり、例えば、粒状活性炭に短繊維を加え、エマルジョンをバインダとして成型した成型炭が知られている(特許文献1)。また、酸化処理した改質活性炭も知られ

ており、とくにガソリンとアルコールの混合蒸気に有効であることが記載されている(特許文献2)。さらに、平均充填密度の異なる2種類の活性炭を蒸発燃料捕集装置に使用することが提案されている(特許文献3)。

特許文献1:特公昭48-7194号公報

特許文献2:特公平1-52324号公報

特許文献3:実公平5-17411号公報

- [0005] 活性炭の細孔径分布に着目して開発された吸着材の例として、特定の細孔分布を有する繊維状活性炭からなる燃料の蒸散防止材が開示されている(特許文献4)。また、加熱処理における酸素濃度を調節して細孔分布を改善する活性炭の製造方法が開示され(特許文献5)、さらに硬度に着目して開発された例として、細孔径をあまり小さくすることなく硬度を有する活性炭が開示されており(特許文献6)、さらにブタンワーキングキャパシティー(BWC)で表される特定の吸着能と磨耗率で規定した活性炭が開示され(特許文献7)、圧壊強度と比熱で規定された成型活性炭が開示されている(特許文献8)。

特許文献4:特公昭61-55611号公報

特許文献5:特開平6-127912号公報

特許文献6:特開平4-190846号公報

特許文献7:特開2000-313611公報

特許文献8:特開2001-322872公報

- [0006] 一方、装置の面から開発された例として、例えば、複数枚の活性炭の焼結シートを空間が形成されるように層状に配列した吸着体を備えたキャニスタが開示されている(特許文献9及び10)。

特許文献9:特開平4-265461号公報

特許文献10:特開平7-269421号公報

- [0007] 自動車を長時間停車した場合、キャニスタ中の吸着材に吸着されたガソリンは大気中に放出され、環境が汚染されることになり、とくに米国では自動車燃料からの蒸散は厳しく規制されている。全米では2004年から、Tier2、カリフォルニア州ではLEVI I(Low Emission Vehicle II)と呼ばれる自動車燃料蒸散防止規制が実施される

予定であり、新しい規制によれば、72時間の停車中に蒸散するガソリンの量いわゆる Diurnal Breathing Loss (DBL) を従来よりも格段に低い値に抑制する必要がある。

- [0008] さらに、p-ZEV (Partial Zero Emission Vehicle) 規制においては、キャニスタに対するemission値として、一般に5〜15mgが求められており、この値をクリアするためには、従来のキャニスタ用活性炭だけでは不十分であり、高い性能のキャニスタが求められている。
- [0009] しかしながら、上記したキャニスタは、主としてガソリン蒸気を吸脱着する観点から開発されたものであり、停車中の自動車から蒸散するガソリン蒸気をも考慮して開発されたキャニスタではない。単純に活性炭の量を増やすことにより蒸散燃料の吸着という点は解決されるが通気抵抗の増大を招き、給油時間が長くなるなどの問題を生じる。本発明者らは、かかる目的にも対応可能な燃料蒸散防止装置として、粒状活性炭を用いたキャニスタの後に押出し成型により作製した活性炭ハニカム成型体からなる第2のキャニスタを接続した自動車の燃料蒸散防止装置を開発し、先に特許出願した(特許文献11)。

特許文献11:特開平10-37812号公報

- [0010] また、最近では、25℃での5容量%と50容量%のn-ブタン蒸気濃度間における吸着能が35g n-ブタン/L(リットル)を越える吸着材と35g n-ブタン/L以下の吸着材を組み合わせたキャニスタが提案されている(特許文献12)。

特許文献12:米国特許第6540815号明細書

- [0011] 特許文献11及び特許文献12に記載されたキャニスタは、粒状活性炭を用いたキャニスタの後に第2のキャニスタを接続することにより、自動車を長時間停車した場合でもガソリン蒸気のリーク量を抑制できるとされており、かかる特許文献には第2のキャニスタとしてハニカム状の活性炭を用いることが開示されている。しかしながら、特許文献11に記載のハニカム成型体は押出し成型によって作製されたものであり割れやすい。また、特許文献12にもハニカムを使用する記載があるが、セラミックであるため、通気抵抗は低い割れやすい。近年では、自動車に搭載されるという点で振動に対する強度の面での要求が厳しく、従来の活性炭ハニカムではとくに強度の問題が

指摘されている。

- [0012] 一方、吸気系から蒸散する燃料蒸気を吸着する場合でも活性炭を吸着材とする吸着法が有効であり、インテークマニホールドの途中又は燃焼空気取り入れ口であるエアフィルタ近辺に吸着材が設置され使用される。インテークマニホールドには大量の空気が高速で通過するため、このような吸気系における燃料蒸散防止装置を開発する場合、用いられるエンジンエアインテークエレメント(以下、エアインテークエレメントと略記する)としてはキャニスタよりもさらに通気抵抗が低いことが要求される。
- [0013] エアインテークエレメントとしては、例えば活性炭とセラミック物質を混合して押出し成型し焼成することによって得られるハニカム構造のモノリスが自動車エンジンのエアインテークシステムからの揮発性有機化合物を除去するための吸着性フィルターとして用いられることが開示されており(特許文献13)、フェノール樹脂、セルローズ繊維などを混合しハニカムに押出し成型した後に炭化、賦活したものを揮発性有機化合物の除去に用いることが開示されている(特許文献14)。しかしながら、これらのハニカム成型体は通気抵抗は低い割れやすく、キャニスタと同様自動車に搭載されるという点で振動に対する強度の面での問題が指摘されている。

特許文献13: 米国特許第5914294号明細書

特許文献14: 米国特許第5820967号明細書

## 発明の開示

### 発明が解決しようとする課題

- [0014] 上記した第2のキャニスタ用途及びエアインテークエレメント用途としては、ガソリン蒸気のリーク量を低減することができるだけでなく、通気抵抗が小さく、かつ成型性及び強度に優れることが要求される。したがって、本発明の目的は、蒸散燃料のリーク量を低減することができ、通気抵抗が小さく、かつ成型性及び強度にも優れる活性炭シート成型体及びその製造方法、並びに該活性炭ペーパー成型体を用いて燃料タンク系及び吸気系から蒸散する燃料蒸気の蒸散を防止するための燃料蒸散防止装置用エレメントを提供することにある。

### 課題を解決するための手段

- [0015] 本発明者らは、上記目的を達成すべく、鋭意検討を重ね、特定のn-ブタン吸着能を

満足する活性炭からなる活性炭シート成型体により上記目的を達成することができることを見出し、本発明に至った。すなわち、本発明の第1の発明は、40℃における活性炭100重量部あたりの100%濃度のn-ブタン吸着量をa重量部、1%濃度のn-ブタン吸着量をb重量部としたとき、 $b/a=0.3\sim0.55$ の範囲を満足する活性炭からなる活性炭シート成型体である。

- [0016] また、本発明の第2の発明は、上記活性炭シート成型体を用いた燃料蒸気の蒸散防止装置用エレメントである。

### 発明の効果

- [0017] 本発明による活性炭シート成型体は、好ましくはハニカム状に成型し、粒状活性炭と組み合わせてキャニスタとして好ましく使用することができる。また、好ましくはハニカム状に成型した成型体をエンジン用のエアークリッパ付近に設置し、エンジンエアーインテークエレメントとして使用することで、吸気系から発生するガソリン蒸気の蒸散を防止することができる。

### 発明を実施するための最良の形態

- [0018] 本発明の第1の発明において、活性炭シート成型体を構成する活性炭は特定のn-ブタン吸着量を満足する必要がある。すなわち、40℃において活性炭に100%濃度のn-ブタンを吸着させたとき、活性炭100重量部あたりのn-ブタン吸着量をa重量部、1%濃度のn-ブタンを吸着させたとき、活性炭100重量部あたりのn-ブタン吸着量をb重量部としたとき、 $b/a=0.3\sim0.55$ の範囲を満足する必要がある。b/aが0.3未満であるとガソリンなどの燃料蒸気の低濃度領域における吸着能力が小さくなり、b/aが0.55を越えるとガソリンなどの燃料蒸気の脱着性が悪くなる。
- [0019] n-ブタン吸着量aは、活性炭10gをガラスカラムに入れ、100%濃度のn-ブタンを1L/分で平衡になるまで通流し、n-ブタンの吸着量を重量で測定することによって求めることができる。また、n-ブタン吸着量bは、活性炭10gをガラスカラムに入れ、100%濃度のn-ブタンを空気で希釈した1%濃度のn-ブタンを1L/分で平衡になるまで通流し、吸着されたn-ブタンを重量で測定することによって求めることができる。本発明の活性炭シート成型体を構成する活性炭はかかるbをaで除した値 $b/a$ が0.3～0.55を示す。

- [0020] カリフォルニアにおけるDBLの規制は40.8℃で設定されており、ガソリンなどの液体燃料の蒸散は35℃以上の領域に偏っていることから、本発明においては40℃における吸着能力を基準とした。n-ブタンの吸着量はASTM-D5228に準拠して測定されるもので、一般的には高い方が吸着能としては優れているが、本発明の特徴は、100%濃度のn-ブタン吸着量と、1%濃度のn-ブタン吸着量との特定の関係を満足する活性炭からなる活性炭シート成型体が、ガソリンなどの液体燃料の蒸散防止とくに長時間自動車を停車した場合のガソリン蒸気のリーク量抑制効果において優れていることを見出した点にある。
- [0021] 本発明に使用する活性炭の原料となる炭素質材料としては、賦活することによって活性炭を形成するもので、前記したn-ブタン吸着量の関係を満足すればとくに制限はなく、植物系、鉱物系、天然素材及び合成素材などから広く選択することができる。具体的には、植物系の炭素質材料として、木材、木炭、ヤシ殻などの果実殻、鉱物系の炭素質材料として、石油系及び／又は石炭系ピッチ、コークス、天然素材として、木綿、麻などの天然繊維、レーヨン、ビスコースレーヨンなどの再生繊維、アセテート、トリアセテートなどの半合成繊維、合成素材として、ナイロンなどのポリアミド系、ビニロンなどのポリビニルアルコール系、アクリルなどのポリアクリロニトリル系、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン系、ポリウレタン、フェノール系樹脂、塩化ビニル系樹脂などを例示することができる。
- [0022] 炭素質材料及び賦活して得られる活性炭の形状はとくに限定されるものではなく、粒状、粉状、繊維状、シート状など種々の形状のものを使用することができる。繊維状又はシート状の炭素質材料としては、木綿などの天然セルロース繊維、ビスコースレーヨン、ポリノジックレーヨンなどの再生セルロース繊維、パルプ繊維、ポリビニルアルコール繊維、エチレンビニルアルコール繊維、フェノール繊維などの合成繊維などの織布又は不織布、フィルム、フェルト、シート状物を例示することができる。
- [0023] 炭素質材料は炭化、賦活されて活性炭となるが、炭化条件としては、例えば回分式ロータリーキルンに少量の不活性ガスを流しながら300℃以上で処理するなどの条件を採用することができる。賦活方法としては、ガス賦活、薬剤賦活など如何なる賦活方法を使用しても構わない。ガス賦活による方法において使用するガスとしては、

水蒸気、炭酸ガス、酸素、LPG燃焼排ガス、又はこれらの混合ガスなどを挙げることができる。これらの賦活温度は、通常300℃～1200℃、好ましくは900℃まで昇温することによって実施される。

- [0024] 薬剤賦活による方法において使用される薬剤としては、硫酸、燐酸、硝酸などの酸、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化セシウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウムなどの金属水酸化物、塩化カルシウム、塩化亜鉛などの金属塩化物などを挙げることができる。これらの賦活温度としては、使用する薬剤にもよるが、通常、300℃～800℃の範囲で実施される。
- [0025] 活性炭は、公知の乾式又は湿式により平板状、単層又は複層の多角形状や円筒状、ハニカム状、プリーツ状などの各種形状に成型し、加工して活性炭シート成型体とし、燃料蒸気の蒸散防止装置用のエレメントとして好ましく使用される。このような燃料蒸気の蒸散防止装置用のエレメントとしては、粒状活性炭などと組み合わせて燃料タンク系に使用される第2のキャニスタ、エアーインテークマニホールドに設置して吸気系に使用されるエアーインテークエレメントを挙げることができる。第2のキャニスタに使用する場合の活性炭シート成型体は、0.005mm～5mm程度の粒状又は粉状の活性炭を乾式又は湿式により成型すればよい。
- [0026] 乾式成型法としては、粒状又は粉状の活性炭100重量部に対してバインダ1～50重量部、好ましくは2～25重量部でよく混合し、型枠などで圧縮成型する方法が挙げられる。バインダとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン樹脂、PET、PBTなどのポリエステル樹脂、ナイロン、エチレンアクリル樹脂、PMMAなどの熱可塑性樹脂、フラン樹脂、フェノール樹脂などの熱硬化性樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、エポキシ樹脂などの親水性樹脂、タール、ピッチなどを挙げることができる。
- [0027] 本発明の活性炭シート成型体は湿式で成型するのが薄物を作製できる点で好ましい。すなわち本発明の活性炭シート成型体は、好ましくは湿式法によりシートを作製し、成型加工して製造される。具体的には、粒径1～100  $\mu$ m程度の活性炭とラテックス、カルボキシメチルセルロース(CMC)及び水を主成分とするエマルジョンを使用し、湿式法でシートを作製し、乾燥し成型加工して本発明の活性炭シート成型体を得

ることができる。

- [0028] ラテックスとしては、例えば酢酸ビニルエマルジョン、酢酸ビニル・エチレン共重合体エマルジョン、ポリブタジエンエマルジョン、ポリ塩化ビニルエマルジョンなどを挙げることができる。また、CMCはとくに限定されないが、エーテル化度0.5～1.0、平均重合度400～2000、分子量8～50万のものが好ましい。
- [0029] エマルジョンの混合比率はとくに制限されないが、実用的には、重量比率で活性炭20～30／水35～60／ラテックス10～25／3%CMC水溶液10～20で混合される。混合物はポリエステル不織布などのシート状基材に含浸又は添着され成型されて活性炭シートとされる。シートの厚さはとくに限定されるものではないが、あまり厚いと加工性が悪くまた通気抵抗が増加する傾向があり、細かいセルが作製しにくく、またあまり薄いと強度的に弱くなるので、実用的には目付け50～500g/m<sup>2</sup>、厚さ0.1mm～2.0mm程度で使用される。
- [0030] シート状成型体としては、抄紙により製造した活性炭ペーパーを成型加工した活性炭ペーパー成型体とするのがさらに好ましい。すなわち本発明の活性炭シートは、抄紙法によっても好ましく製造される。具体的には、粒径1μm～100μm程度の活性炭粉末40～75重量%、バインダ25～60重量%からなる混合物100重量部に対し、水5000～10000重量部を加えたスラリー状物を抄紙して活性炭シート(ペーパー)を得ることができる。抄紙法によればさらの薄物を製造することが可能であり、目付け50～200g/m<sup>2</sup>、厚さ0.05mm～1.0mm程度で使用される。
- [0031] バインダとしては、パルプ、ポリビニルアルコール系、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン系、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートなどのポリエステル系、ポリエステルの芯、ポリエチレンを鞘とする芯鞘型などの熱融着性バインダを挙げることができる。難燃性を向上させるための難燃剤その他の第3成分を所望に応じて少量添加してもよい。
- [0032] 活性炭シート成型体としては、ハニカム状に成型された活性炭ハニカム成型体としたものがより好ましい。活性炭ハニカム成型体としては図1に示すような多角形状のハニカム、図2に示すようなコルゲート状ハニカムを例示することができる。多角形状のハニカムは、例えば型枠を用いて乾式成型により成型するか、活性炭シート成型体



をローラーなどで予め所望の形状に形成し、接着剤を用いて多角形に構成して活性炭シートのカースに収める、活性炭シートで捲くなどの方法によって作製することができる。

- [0033] コルゲート状ハニカムも同様に予め所望の形状に形成し、基板となる活性炭シートと接着させればよい。ハニカムの形状としては、加工が容易である点でコルゲート状ハニカムが好ましい。図3は図2のコルゲート状ハニカムを多段に組み合わせたものである。活性炭シート成型体をハニカム状に構成した活性炭ハニカム成型体におけるセル密度は、あまり大きくすると燃料蒸気の吸脱着には優れるが作製に労力がかかり、通気抵抗も増大するので、活性炭ハニカム成型体の長さとの兼ね合いで適宜決められる。
- [0034] 本発明の活性炭シート成型体は、自動車を長時間停車した場合のガソリン蒸気のリーク量を抑制する効果を発揮する。本発明の第2の発明によれば、好ましくはハニカムに成型して第2のキャニスタ、エンジンエアーインテークエレメントなどの燃料蒸気の蒸散防止装置用のエレメントとして好ましく使用される。具体的には、燃料タンク系に接続される吸着材を収容した区画を有するキャニスタに連結されて第2のキャニスタとして使用される。区画は、例えば吸着能に優れた粒状活性炭からなる区画とガソリンの低濃度の蒸気の吸着に優れる活性炭からなる区画など複数の区画から構成してもよい。また、エンジン用のエアーフィルター付近にエンジンエアーインテークエレメントとして設置し、エンジンから発生する燃料蒸気を吸着し脱着させる。
- [0035] 本発明の活性炭シート成型体は、振動に対する強度の面でも優れており、1mの距離からコンクリート製の床面に自然落下させても全く損傷がなく、かかる点でセラミック製の成型体と大きく異なる。また、通気抵抗は常温で線速度1m/秒の空気を流して測定したが、本発明の活性炭シート成型体は10Pa未満であり通気抵抗が低い。
- [0036] 第4図は本発明の活性炭シート成型体を第2のキャニスタとして用いたときの概念図である。図において、1はキャニスタ、2は通気性の支持体、3は分離壁、4はパージ用接続口、5は燃料タンク側の接続口、6はベント口、7は高濃度のガソリンの吸着に優れた粒状などの活性炭、8及び9は低濃度のガソリンの吸着に優れたハニカムなどに成型された活性炭ペーパー成型体である。矢印は停車時のガソリン蒸気の進行方

向を示す。

[0037] エアーインテークエレメントに使用する場合はエンジンの吸気口でエアーフィルタの後部のエアーインテークマニホールドに設置すればよい。第5図は本発明のハニカム状やコルゲート状に成型された活性炭成型体をエアーインテークエレメントに使用した場合の概念図である。矢印は停車時のガソリン蒸気の通過方向を示す。10はエアーフィルタ、11はエアーインテークマニホールド、12はハニカムなどに成型された活性炭シート成型体、13はエンジンルームである。以下実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0038] 実施例1

ヤシ殻炭を8〜16メッシュに破碎、篩分した原料1kgを容積10Lの回分式ロータリーキルンに投入し、少量の窒素ガスを流しながら900℃まで昇温した後、賦活ガスとして炭酸ガス5L／分を導入して賦活を行った。12時間後に炭酸ガスの導入を止め、冷却後取り出した。賦活品のベンゼン吸着能を測定したところ57.0%であった。

[0039] 得られた活性炭をボールミルにて中心粒径50  $\mu$ mにまで粉碎し、パルプ及び株式会社クラレ製ポリビニルアルコール(PVA)系バインダークラロンVPB107-1と、さらに難燃性を向上させるため、株式会社クラレ製PVA系バインダークラロンVPX203を、活性炭／パルプ／VPB／VPX=60／20／10／10(重量比率)で混合して得た混合物100重量部に対して水4000重量部を加え、混合して得たスラリー状物を抄紙し、活性炭ペーパー成型体を作製した。該成型体をコルゲート状に成型し、第2図に示すようなコルゲート状ハニカム成型体を得た。該成型体を1mの高さからコンクリート製の床面に自然落下させたが割れず、変形も認められなかった。

[0040] クラレケミカル株式会社製活性炭3GX(充填比重:0.34g/cc、BWC(ASTM、D5228-92):15.1dL、b/a値:0.25)2200ccを第4図における7の活性炭、クラレケミカル株式会社製活性炭2GK-C3(充填比重:0.36g/cc、BWC(ASTM):10.3g/dL、b/a値:0.26)500ccを8の活性炭とし、上記コルゲート状ハニカム成型体を第3図のように、断面27mm×27mm、長さ100mm、容積73ccとなるように構成したものを9としてセル密度190cps(1インチあたりのセル数)で使用し、DBL試験を行った。

- [0041] DBL試験方法は、R. S. Williams、C. R. ClontzらによるSAE Technical Paper 2001-01-0733、題名「Impact and Control of Canister Bleed Emissions」に基づいて行った。結果を表1に示す。
- [0042] なお、参考のため、ガソリンワーキングキャパシティー(GWC)の値(g)も併せて示しているが、GWCとはBWCのブタンの代りにガソリンベーパーを使用する方法で、活性炭キャニスタにおけるガソリン吸脱着性能の目安となるものである。以下GWC値を求める手法を簡単に述べる。RVP(Reid Vapor Pressure)9.0PSI認証燃料を38℃に昇温した後、200mL/分で空気を導入し、バブリングさせてガソリン蒸気を発生させる(発生量約40g/時間)。発生したガソリン蒸気をキャニスタに通過させて出口濃度をFIDガスクロで測定し、5000ppmに達した時点を破過点とする。破過後、10分以内にパージを開始し、キャニスタの容積に対し400倍の乾燥空気を15L/分の流量で通過させ、ガソリンを脱着させる。このサイクルを10回繰返し、最後3回の吸着量と脱着量の平均からGWC値を求める。
- [0043] 実施例2
- 賦活ガスとして水4g/分(100℃水蒸気換算6.8L/分)を使用する以外は実施例1と同様にして賦活を行った。10時間後に水蒸気の導入を止め、少量の窒素を流しながら常温まで冷却後取り出した。賦活品のベンゼン吸着能を測定したところ60.5%であった。
- [0044] 得られた活性炭をボールミルにて中心粒径50 $\mu$ mにまで粉碎し、実施例1と同様に抄紙し、その後、コルゲート状に成型し、コルゲート状ハニカム成型体を得た。該成型体を1mの高さからコンクリート製の床面に自然落下させたが割れず、変形も認められなかった。
- [0045] 実施例1と同様に、クラレケミカル株式会社製活性炭3GXを第4図における7の活性炭、クラレケミカル株式会社製活性炭2GK-C3を8の活性炭とし、上記コルゲート状ハニカム成型体を9として使用し、DBL試験を行った。結果を表1に示す。
- [0046] 実施例3
- オーストラリア産の褐炭を8-16メッシュに破碎、篩分し、予め窒素ガス中600℃で炭化した原料1kgを実施例1と同様のロータリーキルンに投入し、少量の窒素ガスを流

しながら900℃まで昇温した後、賦活ガスとして炭酸ガス5L／分を導入して賦活を行った。12時間後に炭酸ガスの導入を止め、冷却後取り出した。賦活品のベンゼン吸着能を測定したところ37.0%であった。

- [0047] 得られた活性炭をボールミルにて中心粒径50  $\mu$ mにまで粉碎し、実施例1と同様に湿式で抄紙し、その後、コルゲート状に成型し、コルゲート状ハニカム成型体を得た。該成型体を1mの高さからコンクリート製の床面に自然落下させたが割れず、変形も認められなかった。実施例1と同様に、クラレケミカル株式会社製活性炭3GXを第4図における7の活性炭、クラレケミカル株式会社製活性炭2GK-C3を8の活性炭とし、上記コルゲート成型体を9として使用し、DBL試験を行った。結果を表1に示す。

[0048] 比較例1

市販の木炭を使用する以外は実施例2と同様にして賦活を行い、12時間後に炭酸ガスの導入を止め冷却後取り出した。賦活品のベンゼン吸着能を測定したところ29.2%であった。

- [0049] 得られた活性炭をボールミルにて中心粒径50  $\mu$ mにまで粉碎し、実施例1と同様に湿式で抄紙し、その後、コルゲート状に成型し、コルゲート状ハニカム成型体を得た。実施例1と同様に、クラレケミカル株式会社製活性炭3GXを第4図における7の活性炭、クラレケミカル株式会社製活性炭2GK-C3を8の活性炭とし、上記コルゲート状ハニカム成型体を9として使用し、DBL試験を行った。結果を表1に示す。

[0050] 比較例2

松などのオガ屑1kgに濃リン酸水溶液1.5Lを加え含浸させ1昼夜熟成した。実施例1と同様のロータリーキルンに入れ、少量の窒素を流しながら常温～600℃まで3時間かけて昇温し賦活した後冷却した。賦活品を取り出し、温水で洗浄しリン酸を除去し乾燥した。乾燥後のベンゼン吸着能は56.3%であった。

- [0051] 得られた活性炭をボールミルにて中心粒径50  $\mu$ mにまで粉碎し、実施例1と同様にして湿式で抄紙し、その後、コルゲート状に成型し、コルゲート状ハニカム成型体を得た。実施例1と同様に、クラレケミカル株式会社製活性炭3GXを第4図における7の活性炭、クラレケミカル株式会社製活性炭2GK-C3を8の活性炭とし、上記コルゲート状ハニカム成型体を9として使用し、DBL試験を行った。結果を表1に示す。

## [0052] 比較例3

中国産の瀝青炭を8〜16メッシュに破碎、篩分し、予め窒素ガス中600℃で炭化した原料1kgを実施例1と同様のロータリーキルンに投入し、少量の窒素ガスを流しながら900℃まで昇温した後、賦活ガスとして水4g/分(100℃水蒸気換算6.8L/分)を導入して賦活を行った。12時間後に水蒸気の導入を止め、冷却後取り出した。賦活品のベンゼン吸着能を測定したところ39.2%であった。

[0053] 得られた活性炭をボールミルにて中心粒径50  $\mu\text{m}$ にまで粉碎し、実施例1と同様にして湿式で抄紙し、その後、コルゲート状に成型し、コルゲート状ハニカム成型体を得た。実施例1と同様に、クラレケミカル株式会社製活性炭3GXを第4図における7の活性炭、クラレケミカル株式会社製活性炭2GK-C3を8の活性炭とし、上記コルゲート状ハニカム成型体を9として使用し、DBL試験を行った。結果を表1に示す。

## [0054] 比較例4

クラレケミカル株式会社製活性炭3GXを第4図における7の活性炭、2GK-C3を8の活性炭として使用し、9の場所をブランクとした場合のDBL試験を行った。結果を表1に示す。

## [0055] 実施例4

クラレケミカル株式会社製活性炭3GXを第4図における7及び8の活性炭として合計2700cc充填した。実施例1と同様のコルゲート状ハニカム成型体を9として使用し、DBL試験を行った。結果を表1に示す。

## [0056] 比較例5

実施例1において、6時間後に炭酸ガスの導入を止める以外は実施例1と同様にしてコルゲート状ハニカム成型体を作製した。ベンゼン吸着能は35.0%であった。結果を表1に示す。

## [0057] 比較例6

実施例2において、18時間後に水蒸気の導入を止める以外は実施例2と同様にしてコルゲート状ハニカム成型体を作製した。ベンゼン吸着能は85.0%であった。結果を表1に示す。

## [0058] [表1]



【表 1】

	7の活性炭	7の容積 (cc)	8の活性炭	8の容積 (cc)	9の活性炭	9の容積 (cc)	吸着量wt%		b/a	DBL (mg-7分)	GWC	適性	落下テスト
							100V/V%(a)	1V/V%(b)					
実施例1	3GX	2200	2GK-C3	500	ヤシ殻/炭酸ガス	73	42.5	16.8	0.395	2.1	200.1	良好	割れなし
実施例2	3GX	2200	2GK-C3	500	ヤシ殻/水蒸気	73	45.0	16.0	0.358	1.4	202.3	良好	割れなし
実施例3	3GX	2200	2GK-C3	500	褐炭/炭酸ガス	73	25.1	9.2	0.367	2.5	200.4	良好	割れなし
実施例4	3GX	2200	3GX	500	ヤシ殻/炭酸ガス	73	42.5	16.8	0.395	4.5	212.1	良好	割れなし
比較例1	3GX	2200	2GK-C3	500	木炭/水蒸気	73	18.4	12.2	0.863	11.1	199.2	不良	割れなし
比較例2	3GX	2200	2GK-C3	500	蛭間/リン酸	73	41.8	11.5	0.275	10.5	197.5	不良	割れなし
比較例3	3GX	2200	2GK-C3	500	遷青炭/水蒸気	73	23.3	6.8	0.292	12.2	198.2	不良	割れなし
比較例4	3GX	2200	2GK-C3	500	—	—	—	—	—	15.1	197.1	不良	割れなし
比較例5	3GX	2200	2GK-C3	500	ヤシ殻/炭酸ガス	73	22.0	13.5	0.814	12.8	198.2	不良	割れなし
比較例6	3GX	2200	2GK-C3	500	ヤシ殻/水蒸気	73	52.0	15.0	0.288	12.3	199.5	不良	割れなし

通気抵抗を測定した。また落下テストを実施し、それらの結果を表2に示す。

[0061] 実施例7

実施例5で使用したものと同様のセル密度190cpsiのコルゲート状ハニカム成型体を100mm角、長さ10mmに切断し、実施例5と同様の条件でn-ブタン吸着量及び通気抵抗を測定した。また落下テストを実施し、それらの結果を表2に示す。

[0062] 比較例7

クラレケミカル株式会社製活性炭3GXを吸着層としエンジンエアーインテークエレメントとして使用した。使用量を少なくすると吸着能が充分でなく、使用量を多くすると通気抵抗が大きかった。

[0063] 比較例8

押出し成型による市販のセラミックハニカム状活性炭としてクラレケミカル株式会社製の商品名クラニカACH2-LX52C(縦74mm×横68mm×高さ10mm、300cpsi)4個を接着剤で並列に接着した後、糸のこぎりで縦100mm×横100mmに切断したもののについてn-ブタン吸着量及び通気抵抗を測定した。また、落下テストも実施し併せて表2に示した。

[0064] [表2]

	n-ブタン吸着量 (g)	通気抵抗 (Pa)	落下テスト	総合評価
実施例5	1.35	4.5	割れなし	良好
実施例6	2.82	6.2	割れなし	良好
実施例7	1.81	9.7	割れなし	良好
比較例7	3.5	80.0	割れなし	不良
比較例8	1.23	5.1	割れあり	不良
評価基準	>1.0	<10.0	割れなし	—

## 産業上の利用可能性

[0065] 本発明により、ガソリンなどの液体燃料から蒸散する蒸気や有機溶剤蒸気の吸脱着に優れた活性炭シート成型体及びその製造方法、並びに燃料蒸気の蒸散防止装置用エレメントを提供することができる。本発明による活性炭シート成型体は、好ましくはハニカム状に成型し、粒状活性炭と組み合わせて第2キャニスタとして好ましく使用することができる。また、活性炭シート成型体をハニカムに成型したものをエンジン用のエアーフィルター付近に設置し、エアーインテークエレメントとして使用することで、吸気系から発生するガソリン蒸気の蒸散を防止することができる。

## 図面の簡単な説明



【表2】

	n-ブタン吸着 量 (g)	通気抵抗 (Pa)	落下テスト	総合評価
実施例5	1.35	4.5	割れなし	良好
実施例6	2.82	6.2	割れなし	良好
実施例7	1.81	9.7	割れなし	良好
比較例7	3.5	80.0	割れなし	不良
比較例8	1.23	5.1	割れあり	不良
評価基準	>1.0	<10.0	割れなし	—

[0066] [図1]本発明の活性炭シート成型体を多角形構造のハニカムに成型した多角形状ハニカム成型体の一例である。

[図2]本発明の活性炭シート成型体をコルゲート状に成型したコルゲート状ハニカム成型体の一例である。

[図3]コルゲート状ハニカム成型体を多段に構成したコルゲート状ハニカム成型体の概略図である。

[図4]本発明の活性炭シート成型体を第2のキャニスタとして用いたときの概念図である。

[図5]本発明の活性炭シート成型体をエアーインテークエレメントとして用いたときの概念図である。

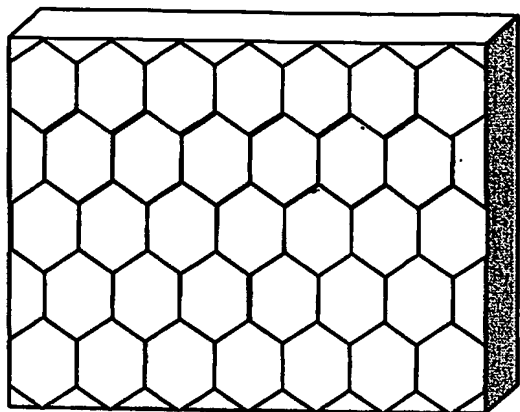
#### 符号の説明

- [0067]
- 1 キャニスタ
  - 2 通気性の支持体
  - 3 分離壁
  - 4 パージ用接続口
  - 5 燃料タンク側の接続口
  - 6 ベントロ
  - 7 高濃度のガソリンの吸着に優れた活性炭
  - 8 低濃度のガソリンの吸着に優れた活性炭
  - 9 低濃度のガソリンの吸着に優れた活性炭ペーパー成型体
  - 10 エアーフィルタ
  - 11 エアーインテークマニホールド
  - 12 活性炭ペーパー成型体
  - 13 エンジンルーム

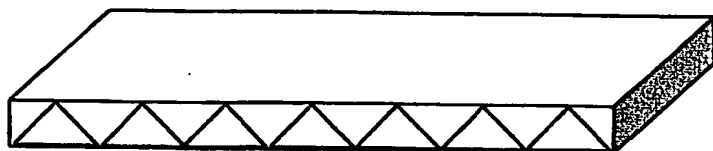
## 請求の範囲

- [1] 40℃における活性炭100重量部あたりの100%濃度のn-ブタン吸着量をa重量部、1%濃度のn-ブタン吸着量をb重量部としたとき、 $b/a=0.3\sim0.55$ の範囲を満足する活性炭からなる活性炭シートを成型加工してなる活性炭シート成型体。
- [2] 該活性炭シート成型体が活性炭ペーパー成型体である請求項1記載の活性炭シート成型体。
- [3] 該活性炭シート成型体がハニカム状の成型体である請求項1又は2記載の活性炭シート成型体。
- [4] 該ハニカムがコルゲート状ハニカムである請求項3記載の活性炭シート成型体。
- [5] 該活性炭シート成型体が蒸散燃料の吸着層である請求項1〜4いずれかに記載の活性炭シート成型体。
- [6] 該吸着層が複数の接続された吸着層である請求項5記載の活性炭シート成型体。
- [7] 粒状又は粉状の活性炭と、ラテックス、カルボキシメチルセルロース及び水を主成分とするエマルジョンを湿式成型し乾燥して得た活性炭シートを成型加工してなる請求項1〜6いずれかに記載の活性炭シート成型体。
- [8] 粒状又は粉状の活性炭とバインダからなる混合物に水を添加して得られるスラリーを抄紙し乾燥して得た活性炭シートを成型加工してなる請求項1〜6いずれかに記載の活性炭シート成型体。
- [9] 請求項1〜6いずれかに記載の活性炭シート成型体を用いた燃料蒸気の蒸散防止装置用エレメント。
- [10] 該燃料蒸気の蒸散防止装置用エレメントが第2のキャニスタである請求項9記載の燃料蒸気の蒸散防止装置用エレメント。
- [11] 該燃料蒸気の蒸散防止装置用エレメントがエンジンエアーインテーク用のエレメントである請求項9記載の燃料蒸気の蒸散防止装置用エレメント。

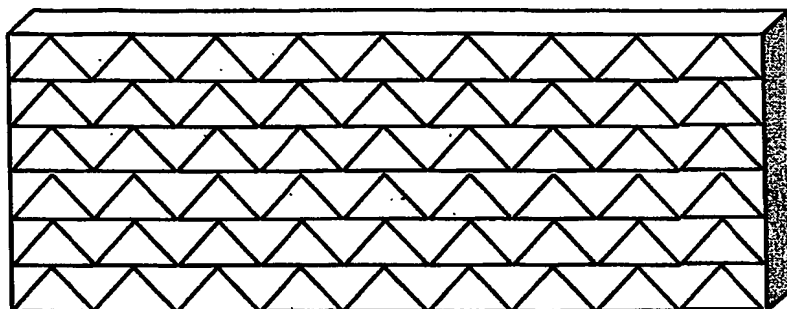
【図1】



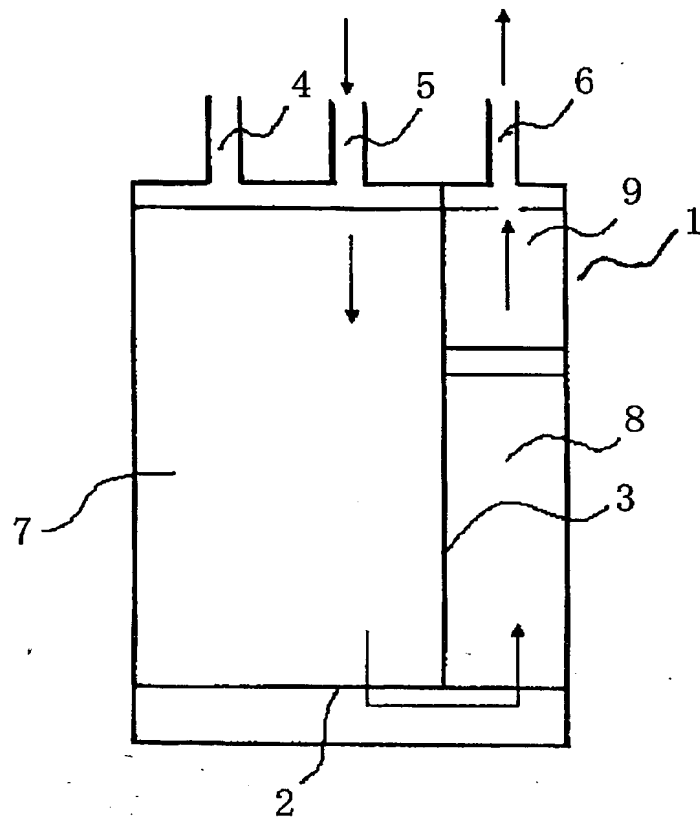
【図2】



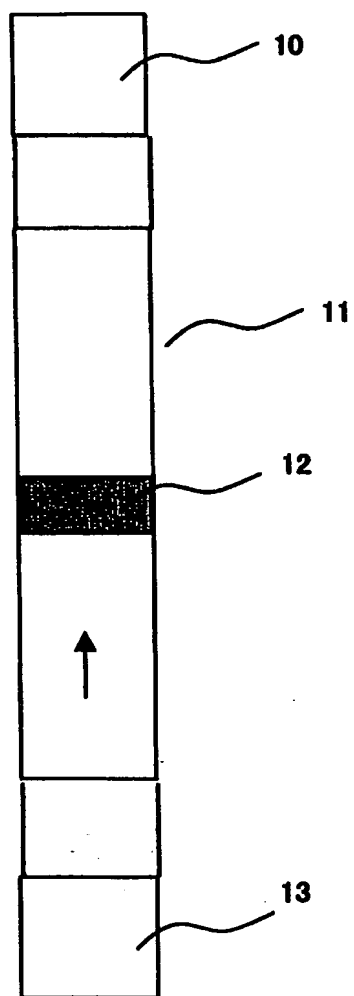
【図 3】



【図4】



【図 5】





# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/008197

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C01B31/08, B01J20/20, B60K15/077, F02M25/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C01B31/08, B01J20/20, B60K15/077, F02M25/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

USPTO PATENT FULL-TEXT AND IMAGE DATABASE, WPIL(DIALOG), JSTPlus(JOIS),  
Activated Carbon, DBL Test, Butane, (continue to extra sheet)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 6540815 B1 (MEADWESTVACO CORP.), 01 April, 2003 (01.04.03), Column 2, lines 31 to 52; table & WO 03/046362 A1	1-11
A	JP 2001-322872 A (Kabushiki Kaisha Tenekusu), 20 November, 2001 (20.11.01), Par. No. [0015]; table 1 & EP 1094032 A1 & US 6599856 B1	1-11
A	JP 9-63907 A (Takeda Chemical Industries, Ltd.), 07 March, 1997 (07.03.97), Examples (Family: none)	1-11

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
02 September, 2004 (02.09.04)

Date of mailing of the international search report  
21 September, 2004 (21.09.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/008197

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 9-192485 A (Kuraray Chemical Kabushiki Kaisha), 29 July, 1997 (29.07.97), Examples (Family: none)	1-11
A	JP 2001-240407 A (Kuraray Chemical Kabushiki Kaisha), 04 September, 2001 (04.09.01), Examples (Family: none)	1-11
A	JP 8-83736 A (Nippon Sanso Corp.), 26 March, 1996 (26.03.96), Examples (Family: none)	1-11

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/008197

Claim 1 specifies the invention by a parameter that "an activated carbon product in a sheet form satisfying the formula:  $b/a = 0.3$  to  $0.55$ , wherein  $a$  represents an amount of n-butane of 100 % concentration absorbed by 100 parts by weight of the activated carbon at  $40^{\circ}\text{C}$  and  $b$  represents an amount of n-butane of 1 % concentration absorbed by 100 parts by weight of the activated carbon at  $40^{\circ}\text{C}$ ". The parameter is, however, not used generally in the art. Therefore, the scope of an activated carbon being defined by such a parameter cannot be specified, even when the technical common sense at the time of the filing of the application is taken into consideration. Claim 1 lacks the clearness in the meaning of PCT Article 6.

Accordingly, the search has been carried out with respect to an activated carbon product in a sheet form which is produced by a method described specifically in the specification.

## Continuation of B. FIELDS SEARCHED of second sheet

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

Adsorption, Coconut, Brown Coal, Steam, Carbon Dioxide

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C01B31/08, B01J20/20, B60K15/077, F02M25/08

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C01B31/08, B01J20/20, B60K15/077, F02M25/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

USPTO PATENT FULL-TEXT AND IMAGE DATABASE, WPIL(DIALOG), JSTPlus(JOIS)  
 Activated Carbon, DBL Test, Butane, Adsorption, Coconut, Brown Coal, Steam, Carbon Dioxide

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	US 6540815 B1 (MEADWESTVACO CORPORATION) 2003.04.01 第2欄第31-52行, TABLE, & WO 03/046362 A1	1-11
A	JP 2001-322872 A (株式会社テネックス) 2001.11.20 [0015], 表1, & EP 1094032 A1, & US 6599856 B1	1-11
A	JP 9-63907 A (武田薬品工業株式会社) 1997.03.07 実施例, (ファミリーなし)	1-11

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献  
 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

02.09.2004

国際調査報告の発送日

21.9.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

宮澤 尚之

4G

9278

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 9-192485 A (クラレケミカル株式会社) 1997.07.29 実施例, (ファミリーなし)	1-11
A	JP 2001-240407 A (クラレケミカル株式会社) 2001.09.04 実施例, (ファミリーなし)	1-11
A	JP 8-83736 A (日本酸素株式会社) 1996.03.26 実施例, (ファミリーなし)	1-11

請求の範囲1は、「40℃における活性炭100重量部あたりの100%濃度のn-ブタン吸着量をa重量部、1%濃度のn-ブタン吸着量をb重量部としたとき、 $b/a=0.3\sim0.55$ の範囲」というパラメータにより発明を特定しているが、当該パラメータは当該技術分野で通常用いられるパラメータではないため、出願時の技術常識を勘案してもそのようなパラメータで特定される活性炭の範囲を特定できないから、請求の範囲1はPCT第6条における明確性の要件を欠いている。

よって、調査は、明細書に具体的に記載されている製造方法によって得られた活性炭シート形成体について行った。